Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
Vorstand: Professor Dr. G. Fischer.

Zur Katalysatorwirkung der Heteropolysäuren.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt am 20. Mai 1938 von

Fritz Fürhäußer

aus Ansbach/Mfr.

Würzburg 1938.

Paul Scheiner, Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Würzburg.

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Skraup,
Prof. Dr. G. Fischer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsübersicht.

Seite

Allgemeiner Teil 5

Versuchsteil 15

Darstellung und Analyse der Phenol-Heteropolysäurekomplexe 15

Heteropolysäuren und Phenolester 19

Phenoläther 21

Isopropylalkohol 23

Cymol bezw. Propyl-Cymol 23

Phenol 33

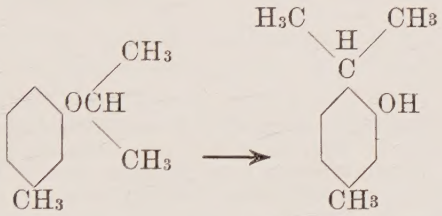
Naphtalin 33

Versuche mit Bleicherden 34

Die vor allem zum Entfärben von Oelen und dergl. benützten sogen. Bleicherden[1]) sind erst seit etwa zehn Jahren[2]) auch zur Beschleunigung rein chemischer Reaktionen herangezogen worden.

Als erste derartige Umsetzung wurde die Umlagerung von Phenoläthern, vor allem des Typus der Isopropyläther, zu alkylierten Phenolen erkannt[2]) [3]). Sie wird durch folgendes Reaktionsbild wiedergegeben:

A.

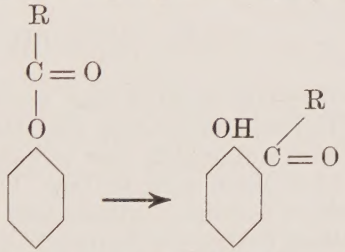


Dieser Reaktion konnten in der Folgezeit weitere hinzugefügt werden, so z. B. die Bildung von Phenylestern aus Phenol und organischen Säuren[4]), nach Reaktion B:

B. $C_6H_5OH + HOCOR \longrightarrow C_6H_5OCOR + H_2O$

Der so dargestellte Phenylester kann nun in einer neuen Reaktionsfolge zu Oxy-Ketonen umgelagert werden[5]). (Reaktion C.):

C.



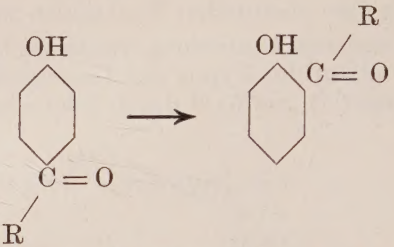
Das p-Isomere wird nur in einem verhältnismäßig geringen Anteil bei diesen Reaktionen erhalten, bezw. für sich allein erhitzt, vollständig in das o-Isomere übergeführt (Reaktion D.), sodaß als

---

[1]) Ueber diese s. Kausch: Das Kieselsäuregel und Bleicherden. Verlag Springer 1927.
[2]) 1927: E. P. 294238, Frdl. 17,1/S. 554.
[3]) Hier, wie im ganzen Verlauf unserer Arbeit, ist von der Festlegung der einzelnen Isomeren (durch Stellung und etwaige Veränderung des Isopropylrestes bedingt) abgesehen worden.
[4]) D. R. P. 565969, Frdl. 19,1/S. 657.
[5]) D. R. P. 621454.

das beständigste Endprodukt dieser Umlagerungen[6]) das o-Oxy-Keton[7]) erscheint[8]).

D.



Diese Phenylester- bzw. Oxy-Ketonbildung kann nach Skraup[9]) auch biologische Bedeutung besitzen; denn die in den Pflanzen enthaltenen Silikate könnten dort im Sinne unserer Bleicherden bei der Depsid- bzw. Catechinbildung betätigt sein.

Eine solche Umlagerung eines Phenylesters zum Oxy-Keton ist übrigens, wie in der zitierten Patentschrift[4]) ausgeführt, nur ein Spezialfall einer viel allgemeineren Ketonsynthese nach Reaktion E.

E. $ArH + HOCOR \longrightarrow ArCOR + H_2O$

Als letzte der durch Bleicherden geförderten Reaktionen sei die Schwefelwasserstoffabspaltung aus Aryl-Merkaptanen[10]) im Sinne der Reaktion F.

F. $5\ RSH \longrightarrow 2\ H_2S + R_2S + RH + R_2S_2$

angeführt.

In der Patentliteratur werden diese verschiedenen Bleicherden einfach als Oberflächenkatalysatoren bezeichnet, d. h. offenbar lediglich als Sorbentien aufgefaßt. Nun ordnen sie sich jedoch ihrer katalytischen Wirksamkeit nach in eine feststehende Reihe ein (Tonsil, Frankonit, Floridin, Fullererden), welche der aktiven Oberfläche derselben Präparate, gemessen durch die Adsorptionsfähigkeit für Methylenblau[10]), in keiner Weise parallel geht. Hingegen war für die Erleichterung der Schwefelwasserstoffabspaltung aus Merkaptanen (F) die Acidität der Katalysatorpräparate maßgebend[10]). Dabei wurde für einzelne Präparate eine Säurestärke beobachtet[10]), die unmöglich den einzelnen Bestandteilen dieses Katalysators, z. B. der schwachen Kieselsäure, zugeordnet werden kann.

---

[6]) Das Wort Umlagerung soll nicht als Bezeichnung eines Reaktionsmechanismus gelten.
[7]) Diss. Schneider, Würzburg, 1936.
[8]) Von uns neu bearbeitete Beispiele der Phenylesterbildung sowie der Umlagerung von p-Oxy-Ketonen in die o-Isomeren s. Versuchsteil S. 19 bezw. 34.
[9]) Chem. Ztg. Nr. 54 / S. 534 (1933.)
[10]) Diss. Lindner, Würzburg, 1934.

Unveröffentlichte Beobachtungen von Kaupp erweisen auch, daß reine Kieselsäure bei diesen Reaktionen vollständig wirkungslos ist, daß vielmehr in den Katalysatorpräparaten stets noch geringe Mengen von Aluminium vorhanden sein müssen[11]), was in Uebereinstimmung mit dem erwähnten niedrigen p_H Wert zur Auffassung der Bleicherden als komplexer[12]) Heterosäuren (Aluminium—Polykieselsäure) führte.

Wenn diese Deutung sinnvoll sein sollte, dann stand zu erwarten, daß die typischen Heteropolysäuren, die Phosphorwolframsäure und ihr analoge Substanzen, ungeachtet einer Anwendung im homogenen System ähnliche Wirkungen auslösten wie die heterogenen Silikatkontakte.

In der Tat konnte Lindner[10]) seine Schwefelwasserstoffausspaltung aus Merkaptanen (F.) auch mit Phosphorwolframsäure durchführen, Kaupp und Schneider[7]) vermochten einwandfrei die Veresterung von Phenolen und organischen Säuren (B.) in Gegenwart solcher Heteropolysäuren zu erreichen, und wir haben in vorliegender Arbeit für Reaktion C. in der Umlagerung von Essigsäure- bezw. Capronsäurephenylester in die Oxy-Ketone neue Beispiele der Anwendbarkeit homogen gelöster Phosphorwolframsäure erbracht.

Hatten Skraup und Lindner[10]) durch die bereits erwähnten Vergleiche der aktiven Oberflächen die Deutung als „Oberflächenkatalysatoren" schon unwahrscheinlich gemacht, so ist auf Grund dieser Befunde, daß sowohl in homogener als auch in heterogener Phase wirkende Katalysatoren die gleichen Effekte erzielten, die Erklärung als Oberflächenkatalyse gegenstandslos geworden.

Die von Skraup in der Folge gegebene Deutung[13]) dieses katalytischen Effektes betonte vor allem den Charakter der Heteropolysäuren, sowohl hinsichtlich ihrer starken Säurenatur als auch in Richtung ihrer komplexbildenden Fähigkeit. Für eine Esterbildung aus Phenol und organischen Säuren z. B. müssen gerade diese beiden Eigenschaften zusammenwirken; denn wegen der sehr schwach basischen Natur der Phenole können diese nur mit relativ starken Säuren und verhältnismäßig guten Komplexbildnern im Sinne des Goldschmidt'schen[14]) Reaktionsablaufes zu Oxoniumsalzen[15]) zusammentreten.

[11]) Vgl. auch Harushige Inoue und Koshiro Ishimura, C 1935 I, 1226.
[12]) Ueber Aciditätsverstärkung durch Komplexbildung, vgl. R. Abegg, G. Bodländer, Ztschr. an. Chemie 20 (1899) S. 475.
[13]) Michaelis, Diss. Würzburg, 1933, bes. S. 11. — vgl. Skraup, Ztschr. ang. Chemie 46, 395 (1933).
[14]) Ztschr. phys. Chemie 99, 119 (1921).
[15]) s. auch Diss. Michaelis, Würzburg, 1933.

Für diese ganze Problemstellung mußte es von entscheidender Wichtigkeit sein, die als Zwischenprodukt angesehenen, einstweilen noch etwas hypothetischen Komplexe aus Heteropolysäuren und Phenolen nachzuweisen, am besten in Substanz darzustellen und ihre Wirksamkeit an bereits bekannten Umsetzungen darzutun.

Um dies zu erreichen, bedienten wir uns einer schon lange bei Bleicherden gemachten Beobachtung, daß deren Konstitutionswasser, das beim Erhitzen im Vakuum bei 200° noch nicht entweicht, schon um 140° durch Phenole völlig verdrängt werden kann.

Durch Auswaschen mit Aether und dessen Verflüchtigung (vgl. die Darstellung der Ferrocyanwasserstoffsäure und anderer Komplexsäuren) erhält man wasserfreies Silikatpräparat von mindestens ursprünglicher Wirksamkeit.

Trägt man analog zu diesen Beispielen Phosphorwolframsäure oder eine andere dieser typischen Heteropolysäuren in siedende Phenole ein, so wird offensichtlich, durch starkes Spratzen bemerkbar, auch das Konstitutionswasser dieser komplexen Säuren verdrängt. Aus diesen Lösungen gelingt es tatsächlich, gut definierte Verbindungen zu erhalten. Außer dem in Substanz isolierten Phosphormolybdänsäure-m-Kresol-Komplex wurden von uns dargestellt und quantitativ untersucht die Verbindungen der Phosphor- und der Kieselwolframsäure mit Phenol und m-Kresol.

Für unsere Aufgabenstellung ist es besonders wichtig, daß auch das Konstitutionswasser der Heteropolysäuren in unseren Komplexen völlig durch die Phenolkomponente verdrängt ist; denn das C/H-Verhältnis entspricht, wie die folgende Uebersicht zeigt (Tabelle 1), überraschend genau dem der verwendeten Phenole, obschon auch ein geringfügiger Wassergehalt der Präparate hier eine starke Verschiebung bewirken müßte.

Tabelle 1.

	C:H gef.	C:H ber.
Phenol-Phosphorwolframsäure	1 : 0.87	1 : 1.00
Phenol-Kieselwolframsäure	1 : 1.13	1 : 1.00
m-Kresol-Phosphorwolframsäure	1 : 1.11	1 : 1.11
m-Kresol-Kieselwolframsäure	1 : 1.11	1 : 1.11

Von großer Wichtigkeit für die weiteren Ueberlegungen erwies sich die überraschende Feststellung, daß unsere Produkte ohne Ausnahme zu den ungesättigten Reihen der Heteropolysäuren[16]) gehören, wie das Verhältnis Zentralatom zu Außensäure klar erweist (Tabelle 2) und das, obschon wir bei der Darstellung der

[16]) Ueber diese s.: Rosenheim, Abegg's Handb. d. an. Chemie IV, 1, 2. Hälfte S. 977 (S. Hirzel, Leipzig, 1921.)

Phenolkomplexe stets von gesättigten Heteropolysäuren (Zentralatom zu Außensäure = 1 : 12) ausgegangen sind.

Tabelle 2.

	Zentralatom : WO_3 : ArOH	
Phenol-P-Wo-Säure	1:10.99: 8.82	≅ 1:11:9
m-Kresol-P-Wo-Säure	1: 8.67:10.17	≅ 1:9:10
Phenol-Si-Wo-Säure	1:10.26: 6.82	≅ 1:10:7
m-Kresol-Si-Wo-Säure	1: 9.06: 8.36	≅ 1:9:8

Nun ist aber der Uebergang einer gesättigten in eine ungesättigte Heteropolysäure nur möglich, wenn aus dem Anion des Komplexes ein Teil der Außensäure (WO_3 in unserem Falle) verdrängt wird.

In guter Uebereinstimmung damit steht die Beobachtung, daß bei der Herstellung der Katalysatoren stets ein auch bei längerem Erhitzen ungelöster weißer Niederschlag (WO_3) hinterbleibt.

Es war nicht ausgeschlossen, daß gleichlaufend mit der Verdrängung des WO_3 ein Einbau organischer Komponenten in das Anion des Komplexes stattgefunden hat. Vergleichen wir die Zahl der bei den Phosphorwolframsäurekomplexen aufgefundenen Phenolmoleküle mit der Höchstbasizität dieser Heteropolysäure (7), so zeigt sich, daß über die zur Bildung der Neutralsalze[17]) erforderliche Anzahl von Phenolmolekülen hinaus beim Phenolkomplex zwei, beim m-Kresolkomplex hingegen drei Moleküle vorhanden sind. Der Einbau dieser überzähligen Moleküle in das Anion des Komplexes erscheint also sehr plausibel. Erhärten konnten wir diese Deutung durch folgende Beobachtung. Aus dem Phenolkomplex läßt sich durch ausdauerndes Auswaschen mit Cyclohexan das Phenol nicht ganz entfernen. Der zurückbleibende Körper enthält 3.33% C. Berechnen wir für eine 11-Phosphorwolframsäure unter der Annahme, daß diese 1 bezw. 2 Moleküle Phenol enthält, den Kohlenstoffgehalt, so ergibt sich 2.72% bezw. 3.88% C.

Bevor wir den Gehalt dieser Komplexe an Phenolen durch eine Verbrennung ermittelten, versuchten wir in einem Falle (m-Kresol-Komplex) durch Dampfdestillation und anschließender Kresoltitration des Destillates zu diesem Ziele zu gelangen. Es zeigte sich dabei, daß nur ein Teil des m-Kresols überdestilliert ist. Wir fanden durch diese Methode einen Gehalt von 25,9% an m-Kresol. Berechnen wir nun auf Grund der durch die Analyse gefundenen Werte (9 Wolframsäure, 10 m-Kresol) den prozentualen Gehalt

[17]) Es würden also in diesen Verbindungen das Phenol dem dafür sonst geeigneteren Guanidin entsprechen.

des Komplexes für die 7 m-Kresol-Moleküle, die als Oxoniumkomponente das Kation bilden, so ergibt sich 23,5%. Die Annahme, daß nur diese überdestilliert, bezw. daß die restlichen drei Moleküle andersartig gebunden sind, scheint auch durch diese Beobachtung weitgehend bestätigt.

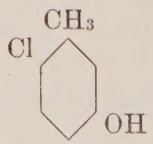
Bei der Kieselwolframsäure können die Bindungsverhältnise[18]) etwas anders liegen; denn die maximale Basizität (8) wird hier in keinem Falle überschritten. Das (seiner anorganischen Komponente nach) ungesättigte Anion läßt indessen die für unsere später entwickelte Deutung des beobachteten katalytischen Geschehens wesentliche Einbaumöglichkeit einer organischen Komponente in das Anion auch hier zu.

Nach der Isolierung und Analyse der komplexen Verbindungen aus Phenolen und Heteropolysäuren war es erforderlich, die katalytische Wirksamkeit gerade dieser Komplexe nachzuweisen. Am geeignetsten hierfür erschien uns die bereits eingangs unter Reaktion A. beschriebene Umlagerung der Phenyl-Isopropyläther. Es wurden deshalb 5 g m-Kresol-Isopropyläther mit 0.1 g m-Kresol-Phophorwolframsäure versetzt und unter ständigem Rühren erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 160°, also 20—30° unterhalb des Siedepunkts des Aethers, beginnt das Reaktionsgemisch stürmisch aufzuschäumen. Nach 1¼ Stdn. vom Beginn des Versuches an gerechnet, ergab die Aufarbeitung des Reaktionsgutes, daß sicher 96% des Ausgangsmaterials umgelagert waren.

Dr. Steinruck[19]) führte den eben beschriebenen Versuch mit m-Kresol-Phosphorwolframsäure in etwas überschüssigem m-Kresol durch, wobei er diesen Katalysator noch bei einem Molverhältnis von $1 : 4 \times 10^{-5}$ wirksam und die Reaktion (bei einem Ansatz von 350 g des Aethers) nach 3 Minuten beendet fand.

Praktisch die gleichen Proportionen nämlich ca. $1 : 2{,}8 \times 10^{-5}$ ergaben sich weiter bei der von uns durchgeführten Umlagerung von Raschitisopropyläther[20]) mit Raschitphosphorwolframsäure. Auch in diesem Falle scheint die Reaktion beim Aufschäumen des Reaktionsgemisches (bei einer Badtemperatur von 140—150°, Sdp. des Aethers 110—111°/14 mm) innerhalb weniger Minuten beendet zu sein. Die Aufarbeitung des Reaktionsgutes nach 45 Min.

[18]) Untersuchungen darüber haben wir nicht angestellt.
[19]) Unveröffentlichte Arbeiten im Auftrage der Schering AG.
[20]) Raschit =



Gesamtreaktionszeit ergab, daß wenigstens 95% des Ausgangsmaterials umgelagert wurden.

Die große Geschwindigkeit der Reaktion zusammen mit dem praktisch 100%igen Umsatz, vor allem aber das Verhältnis Katalysator zu reaktionsfähiger Substanz beweist eindeutig die Wirksamkeit dieser Komplexe, die hinter typisch-enzymatischer keineswegs zurückbleibt.

Als weiteres Beispiel für die Wirksamkeit unserer komplexen Heteropolysäuren kann die von uns durchgeführte Darstellung von ß-ß' Binaphthyl aus Naphtalin nach Reaktion G. unter dem katalytischen Einfluß von Phenol-Phosphorwolframsäure herangezogen werden.

G. 2

Auf Grund unserer Ansicht von der Zuordnung der Bleicherden zu den Heteropolysäuren ist es eigentlich selbstverständlich, daß diese heterogenen Kontakte die gleiche Reaktion begünstigen.

Harushige Inoue und Koshiro Ishimura[11]) benützten in der Tat bereits im Jahre 1935 diese Binaphthylbildung sogar zur quantitativen Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit ihrer „sauren japanischen Tonerden".

Die Bildung von Binaphthyl in Gegenwart der homogenen und heterogenen Heteropolysäuren besitzt deswegen noch größeres Interesse, weil wir es hier mit einer Reaktion zu tun haben, die normalerweise unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid[21]) durchgeführt wird.

Dies steht in guter Uebereinstimmung mit dem Hinweis von Skraup und Schneider[7]), daß diese Heteropolysäuren sehr oft im Sinne eines „abgeschwächten" Aluminiumchlorids zu reagieren vermögen.

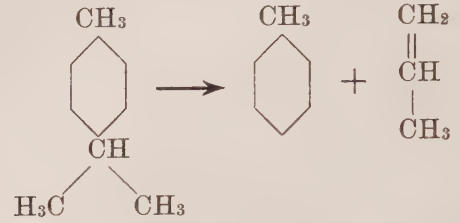
Aus diesem Gesichtspunkte heraus haben wir als Beispiel einer typischen Crackreaktion, wie sie in der Technik vor allem mit Aluminiumchlorid durchgeführt werden, das Verhalten des Cymols in Gegenwart von Heteropolysäuren untersucht.

Befunde darüber liegen mit Bleicherden in Untersuchungen von Skraup und Beifuß (unveröffentlicht) sowie in solchen der Rhein. Campferfabrik schon vor[22]). Da im letzteren Falle eine primäre Spaltung in Toluol und Propylen (H.) festgestellt wird, untersuchten wir (entsprechend der Auffassung des Mechanismus der Aether-„Umlagerung" nach Skraup—Beifuß[23]), ob es möglich wäre,

[21]) Friedel Crafts C. r. 100, 694. — Homer, Soc. 91, 1110.
[22]) D. R. P. 483640.
[23]) Ber. 60, I, 1070 (1927).

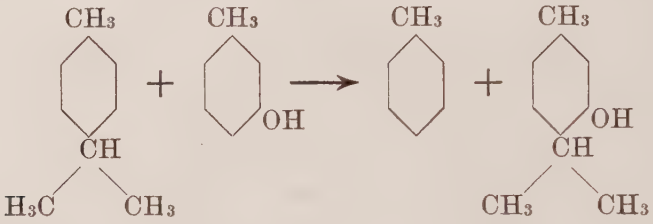
mittels Phosphorwolframsäure den Propylrest des Cymols auf geeignete Akzeptoren zu übertragen.

H.

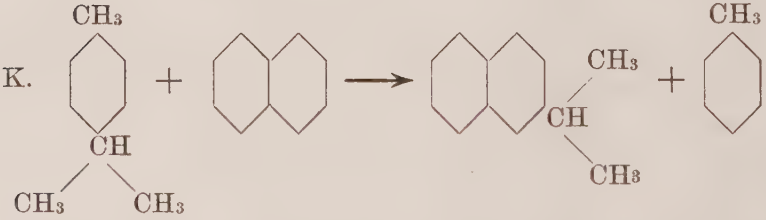


Es gelang in der Tat, so z. B. mit Phenolen oder Naphtalin im Einschlußrohr neben Toluol propylierte Phenole (J.) bezw. propylierte Naphtaline zu erhalten. (K.)

J.

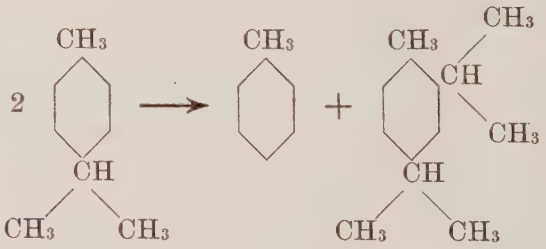


K.



Danach war es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Cymols selbst in Abwesenheit anderer Stoffe als Akzeptor für die Isopropylgruppe dienen konnte. Die Reaktion würde in diesem Falle auf eine Disproportionierung des Cymols (L.) hinauslaufen.

L.



In der Tat konnten wir die nach diesem Reaktionsschema zu erwartenden Reaktionsprodukte Toluol und Propyl-Cymol isolieren, wobei es sich zeigte, daß unsere homogenen Katalysatoren je nach ihrer Zusammensetzung bezw. nach ihrer Präparierung (Versuchsteil S. 27) von etwas verschiedener Wirksamkeit sind.

Nun war selbst bei relativ scharfen Versuchsbedingungen (in Temperatur, Zeit und Wirksamkeit des Katalysators) niemals eine quantitative Disproportionierung des Cymols möglich, es wird vielmehr immer bei der Aufarbeitung des Reaktionsgutes ein großer Prozentsatz an Ausgangsmaterial zurückerhalten. Es schien damit nicht unwahrscheinlich, daß die Disproportionierungsreaktion einen umkehrbaren Vorgang darstellt:

2 Cymol $\rightleftharpoons$ Toluol + Propyl-Cymol.

Um das vermutete Gleichgewicht auch von der rechten Seite aus einzustellen, erhitzten wir ein Gemisch von Toluol, Propyl-Cymol und Katalysator, worauf in der Tat Cymol nachgewiesen werden konnte.

Aus dem Mengenverhältnis der einzelnen Fraktionen (von 12 g Toluolanteil wurden 11 g, hingegen von 9 g Propylcymol nur 4,6 g zurückerhalten), geht klar und eindeutig hervor, daß das gebildete Cymol (5,0 g) aus Propyl-Cymol allein gebildet wurde.

War auf Grund dieses Befundes die Deutung der Cymoldisproportionierung als umkehrbarer Vorgang schon unwahrscheinlich gemacht, so mußte diese vollends fallen gelassen werden, als es sich zeigte, daß Propylcymol für sich allein erhitzt Cymol, aber kein Toluol lieferte (neben einem höher siedenden Anteil), was eine sekundäre Disproportionierung des Propyl-Cymols nach:

2 Propyl-Cymol $\longrightarrow$ Cymol + 2-fach propyliertes Cymol als beste Deutung aller unserer Versuchsergebnisse nahelegt.

Durch solche Disproportionierungen war die Prüfung nötig, ob sich etwa ein anderes Isomeres des Cymols als das Ausgangsprodukt (p-Cymol) gebildet hat. Das aus unseren Versuchen wiedergewonnene Cymol verhält sich beim Erhitzen mit unseren Katalysatoren im wesentlichen wie das Ausgangsmaterial. Es war also auf diese Weise die Bildung der anderen Isomeren nicht sicher zu entscheiden.

Wir suchten diese Frage über die durch Aufoxydation der isomeren Cymole entstehenden Dicarbonsäuren zu klären. Nach einer im Versuchsteil S. 31 angegebenen Methode konnten wir dadurch weder die Bildung von o- noch von m-Cymol nachweisen. Beobachtungen bei der Oxydation der Cymolfraktionen lassen trotzdem die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, daß sich ein gewisser Prozentsatz an Isomeren gebildet haben kann.

Das Auftreten von Propylen in größeren Mengen stand in unseren Versuchen kaum zu erwarten, doch ist es vielleicht etwas erstaunlich, daß diese ungesättigte Verbindung beim Arbeiten im Einschluß-

rohr oder in offener Apparatur überhaupt nicht oder höchstens in Spuren nachgewiesen werden konnte. Ob sie sich etwa zu aliphatischen Verbindungen kondensiert hatte, wurde durch Sulfurierung unseres Materials (nach einer von N. A. Cholewo und J. J. Eitinger[24]) angegebenen Methode) für unser Ausgangs-Cymol, die zurückgewonnene Cymolfraktion und die höher siedenden Anteile geprüft. Ein meßbarer Bestand an aliphatischem Material war so nicht festzustellen. Für die Cymolfraktion wurde ein noch sicherer Nachweis durch Rückspaltung der Sulfosäure geführt.

Ein solches Zusammenwirken zweier Moleküle, wie wir es bislang beschrieben haben, ist vielleicht nächstliegend unter der Vorstellung zu deuten, daß die reagierenden Stoffe bezw. Moleküle mit den Heteropolysäuren gemeinsame Komplexe bilden. Ein Einbau organischer Komponenten in das Anion[25]) wurde oben bei der Besprechung der isolierten Phenol- bezw. m-Kresol-Phosphor-Wolframsäure erwiesen. Innerhalb dieser Komplexsphäre würde dann die gemeinsame Reaktion zweier Komponenten ablaufen, wie sie die Uebertragung der Isopropylgruppe von Cymol auf Phenol oder Naphtalin oder die gemeinschaftliche Umsetzung zweier Moleküle Cymol darstellen.

Ebenso gut aber kann durch Verdrängung eines Partners von geringer Komplexbeständigkeit durch einen solchen von großer eine solche gemeinsame Reaktion gestoppt werden; das oben erwähnte Stillstehen einer Disproportionierung des Cymols für sich, das mit der Einstellung eines Gleichgewichtes nicht begründet ist, kann als Beispiel dafür gelten.

Für eine derartige Deutung sprechen auch die Befunde Carlsons[26]), daß präparierte Bleicherden katalytisch beschleunigte Reaktionen, wie Polymerisation, Wasserabspaltung usw. nicht mehr auslösen in Gegenwart von Substanzen großer Adsorbierbarkeit (Alkohol, Aceton), hingegen ohne weiters ermöglichen bei Anwesenheit von Substanzen geringer Haftfestigkeit, wie z. B. Benzin.

Die Verdrängungsmöglichkeit der einzelnen Komponenten macht es auch plausibel, daß wir — entgegen anfänglicher Vermutungen — wasserhaltige, wasserfreie, phenolhaltige, regenerierte Heteropolysäure nicht allzu verschieden wirksam finden, weil sich erst während des Versuches die Komplexe einstellen, die zum Ablauf der entsprechenden Reaktion führen.

---

[24]) C. 1937, I, 4272.

[25]) Kationische Bindung, d. h. zu einem Oxoniumsalz kann für die Kohlenwasserstoffe (Cymol etc.) ja nicht in Frage kommen. Eine geringfügige beobachtete Bildung von Diphenyläther bzw. m-Kresylenoxyd wird über die Oxoniumsalzbildung analog anderen Beispielen (Diss. Michaelis) am besten zu deuten sein.

[26]) B. 71, 867, (1938.)

Ebenfalls ein Effekt dieser gegenseitigen Verdrängung ist letzten Endes die von uns gemachte Beobachtung, daß Phenol mit dem Katalysator allein erhitzt teilweise verharzt, hingegen bei Anwesenheit von Cymol gegen diese Verharzung praktisch vollständig geschützt ist.

Eine nicht unwahrscheinliche Aenderung der Beständigkeit der einzelnen Komplexe z. B. auch mit der Temperatur macht wohl auch verständlich, daß, entgegen den Versuchen im Einschlußrohr, der Isopropylrest des Cymols in offener Apparatur nur auf ein gleiches Molekül und nicht auf einen Fremdakzeptor übertragen wird.

Daß die Spaltung des Cymols in Toluol und Propylen (H) in unserem Temperaturbereich[27]) nie beobachtet wurde, gehört wohl ebenfalls zu diesen Effekten, die insgesamt für den Ablauf einer Reaktion von entscheidender Wichtigkeit sind, sodaß von einer einigermaßen exakten Bestimmung der einzelnen Komplexbeständigkeiten noch mancherlei Aufschlüsse zu erwarten stehen.

Versuchsteil.

Darstellung und Analyse der Phenol-Heteropolysäuren-Komplexe.

Beim Eintragen von Phosphorwolframsäure oder einer der anderen Heteropolysäuren in siedende Phenole (z. B. Phenol, m-Kresol, Raschit) wird, wie bereits dargelegt, deren Wasser vollständig durch den phenolischen Anteil ersetzt. Es werden so tiefdunkle Lösungen erhalten. Um diesen Wasserersatz unter allen Umständen zu erreichen, empfiehlt es sich, solange Phenol bei 760 mm abzudestillieren, als noch Wasser mitübergeht.

Bevor diese Lösungen im Wasserstoffstrom bei vollem Wasserstrahlvakuum vom überschüssigen Phenol befreit werden, müssen sie von dem bei der Darstellung ständig auftretenden Niederschlag[28]) abgenutscht werden. Damit bei der weiteren Aufarbeitung wirklich feste Körper erhalten werden, ist es erforderlich, daß bei der Destillation das Phenol soweit als möglich abdestilliert wird. Eine geringfügige Ueberhitzung (Badtemperatur 140—150°) ist dabei ohne schädigenden Einfluß. Das zurückbleibende stark klebende tief dunkelblau oder violett gefärbte Reaktionsgut wird mit Zyklohexan angerührt und dann im Mörser unter Zyklohexan

[27]) Auch mit den Bleicherden von Skraup und Beifuß.

[28]) ohne völlige Reinheit desselben anzustreben, haben wir ihn als WO_3 (im wesentlichen jedenfalls) angesprochen.

verrieben. Das oberflächlich haftende Phenol wird dabei sehr gut ausgewaschen. Sobald in der Waschflüssigkeit mit Bromwasser wohl eine deutliche, aber nicht mehr auffallende Phenolreaktion entsteht, soll das Auswaschen beendet werden.

Ueber die Zusammensetzung eines Präparates, bei dem dies Auswaschen erschöpfend durchgeführt wurde, bis auch die schwächste Phenolreaktion mit Bromwasser ausblieb, s. S. 18.

An der Luft sind diese Substanzen natürlich nicht allzu beständig. (Es empfiehlt sich also, die letzten Spuren von Zyklohexan im Vakuum zu entfernen). Durch Adsorption von Wasser werden sie zäh und schmierig. In diesem Zustand können sie auch mit Zyklohexan nicht mehr regeneriert werden.

Durch Eintragen von 5 g Phosphor- oder Kieselwolframsäure in 70 g m-Kresol erhielten wir ca. 2,5 g an fester Katalysatorsubstanz. Mit größeren Mengen verläuft die Reaktion ebenso glatt, aus 40 g Phosphorwolframsäure und 500 g Phenol erhielten wir 37 g des Phenol-Katalysators.

Den Phosphormolybdän-m-Kresol-Katalysator stellten wir aus 100 g m-Kresol und 5 g Phosphormolybdänsäure dar, eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

Zur quantitativen Untersuchung dieser Stoffe ist die Bestimmung des organischen Anteiles, der Komplexsäure (WO_3) und des Zentralatoms (P bezw. Si) erforderlich.

Die Ermittlung des organischen Anteiles geschah nach der üblichen Kohlenwasserstoff-Halbmikromethode; denn beim Versuch, den Komplex zuerst alkalisch zu zerstören, um dann in saurer Lösung das Phenol abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen, wird nicht alles Phenol erfaßt.

Für die Wolframbestimmung am besten geeignet, vor allem wegen des geringen Zeitaufwandes, zeigte sich die von E. Knecht und E. Hibbert[29]) angegebene und nach unseren Erfahrungen abgeänderte Titrationsmethode.

Sie beruht darauf, daß Wolfram in der sechswertigen Stufe durch Reduktion in stark saurer Lösung mit Zink in die vierwertige übergeführt wird. Durch eine eingestellte Eisen-3-salzlösung (Eisenammonalaun) wird nun wieder aufoxydiert. Der Endpunkt der Oxydation wurde bisher entweder durch einen direkten Farbumschlag oder durch Zusatz von Rhodan-Ionen (Nachweis überschüssiger Eisen-3-Ionen) erkannt. Nach diesen Angaben konnten wir jedoch wegen der Unsicherheit des Farbumschlages keine günstigen Resultate erzielen. Wir entschlossen uns dann, durch eine indirekte Methode dieses Ziel zu erreichen. Bei Zugabe überschüs-

[29]) Gmelins Handbuch der an. Chemie, 8. Aufl. 1933, Wolfram, S. 97.

siger, jedoch genau bekannter, Eisen-3-Lösung fällt nach kurzer Zeit, evtl. durch geringfügiges Verdünnen der stark salzsauren Lösung eingeleitet, gelbes Wolframtrioxyd aus. Nach dem Abfiltrieren dieses Niederschlages wird das überschüssige Eisendreisalz mit Kaliumjodit und Thiosulfat nach der üblichen Methode zurücktitriert.

Ein Abfiltrieren des WO_3 ist unbedingt erforderlich, da sich sonst bei der Rücktitration Mißfarben ergeben, die einen genauen Umschlagspunkt unmöglich erkennen lassen. Im übrigen ist die für diese Titrationsmethode angegebene Vorsichtsmaßnahme unter CO_2-Atmosphäre zu titrieren auch von uns beibehalten worden.

Eine Prüfung dieser Methode erfolgte mit Hilfe eines Präparates von bekanntem Wolframgehalt und zwar Kieselwolframsäure (Kahlbaum pro analysi, 12 $WO_3 \cdot 0{,}7\ SiO_2 \cdot 25\ H_2O$). An Stelle des theoretischen Wertes von 67,5% Wo fanden wir bei drei Titrationen 68,9%, 68,7% und 69,5%[30]). Da diese Werte untereinander gut übereinstimmen, gaben wir uns mit der geringen Abweichung von nur 2% über dem theoretischen Wert zufrieden, die bei dem hohen Wolframgehalt unserer Substanzen unerheblich blieb.

Zur quantitativen Bestimmungen der anorganischen Bestandteile mußte zunächst die organische Komponente restlos entfernt werden; dies erfolgte durch Erhitzen der Substanz im Sauerstoffstrom. Bei den Phenolkomplexen genügte es bei der Wolframbestimmung, den Komplex alkalisch zu zerstören und dann aus der sauren Lösung mit Wasserdampf das Phenol abzutreiben, worauf die Lösung zur Titration stark eingeengt werden mußte. Diese Methode konnte bei den m-Kresolkomplexen nicht angewandt werden, da die Reduktion des Wolframs, die unter sehr starkem Aufschäumen des Gemisches erfolgte, so nicht glatt verläuft.

Die Bestimmung des Phosphors erfolgte, nach der Zerstörung des Komplexes in alkalischer Lösung, nach Zusatz der entsprechenden Menge von Ammonchlorid von der ammoniakalischen Seite ausgehend durch Fällen von Magnesiumammoniumphosphat. Der durch die erste Fällung erhaltene Niederschlag wurde in verdünnter Säure aufgenommen und ein zweites Mal jetzt von der sauren Seite her ausgefällt. Die Auswägung erfolgte als Pyrophosphat.

Nach einer von Friedheim[31]), bezw. Friedheim, W. A. Henderson und A. Pinagel[32]) vorgeschlagenen Methode wurde die Ermittlung des Siliciumgehaltes durchgeführt. Sie beruht auf der Beobachtung, daß Wolfram bei heller Rotglut im trockenen Salzsäure-

[30]) 0.3612 g Sbst. verbr. (32.28Fe $^{\cdot\cdot\cdot}$ — 5.28 Thios.) = 27.00 ccm n/10 Fe $^{\cdot\cdot\cdot}$
0.3462 g Sbst. verbr. (29.68 — 3.51) = 26.17 ccm n/10 Fe $^{\cdot\cdot\cdot}$
0.3432 g Sbst. verbr. (29.68 — 3.99) = 25.69 ccm n/10 Fe $^{\cdot\cdot\cdot}$
[31]) B. 33,2 1611, (1900).
[32]) Z. an. Chemie 45 (1905), 396.

strom quantitativ verflüchtigt werden kann. SiO_2 wird direkt als Rückstand ausgewogen (Kontrolle durch Abrauchen mit HF). Diese Werte können eine größere Genauigkeit als die des Phosphors beanspruchen.

Phenol-Phosphorwolframsäure-Komplex.

gef. P : 0.94% (Mittel aus 0.87% und 1.01%)
WO_3 : 77.20%
C : 19.21%, d. h. 25.1 Phenol
H : 1.40%
C:H = 1:0.87 ber.: 1:1

0.0470 g Sbst.: 0.0331 g CO_2, 0.0050 g H_2O.
0.559 g Sbst.: 0.0175 g $Mg_2P_2O_7$ —
0.5048 g Sbst.: 0.0183 g $Mg_2P_2O_7$.
0.1636 g Sbst. verbr. (28.69 — 17.79) = 10.90 ccm n/10 $Fe^{\cdots}$

Aus diesen Werten berechnet sich ein Molverhältnis:
$P:WO_3:C_6H_5OH = 1:10.99:8.82$.

Ein solches Präparat erschöpfend mit Zyclohexan ausgewaschen:
gef. C = 3.33% ber. für $H_7[P(WO_3)_{11}C_6H_5OH]$ = 2.72% C
H = 0.92% $H_7[P(WO_3)_{10}C_6H_5OH]$ = 3.88% C
0.0252 g Sbst.: 0.0064 g CO_2, 0.0043 g H_2O.

m-Kresol-Phosphorwolframsäure-Komplex.

gef. P : 1.01% (Mittel aus 1.08% und 0.93%).
WO_3 : 65.5%
C : 27.87% d. h. 35.8% m-Kresol.
H : 2.63%
C:H = 1:1,112 ber.: 1:1.114.

0.0366 g Sbst.: 0.0371 g CO_2, 0.0086 g H_2O
0.4085 g Sbst.: 0.0162 g $Mg_2P_2O_7$ —
0.4457 g Sbst.: 0.0149 g $Mg_2P_2O_7$.
0.1346 g Sbst. verbr. (22.23 — 14.61) = 7.62 ccm n/10 $Fe^{\cdots}$

Daraus berechnet sich:
$P:WO_3$: m-Kresol = 1:8.67:10.17.

Dampfdestillation, Phenoltitration des Destillates[42]*).*

gef. : m-Kresol: 25.8% für 7 m-Kresol, nach $(m\text{-Kre-H})_7$. $[P(WO_3)_9(m\text{-Kre})_3]$ ber.: 23.8%

0.1850 g Sbst. verbr. (41.6 — 15.1) = 26.5 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.

Phenol-Kieselwolframsäure-Komplex.

gef. Si : 0.89%
WO_3 : 75.5%
C : 15.98% d. h. 20.5% Phenol.
H : 1.52%
C:H = 1:1.134 ber. 1:1

0.0408 g Sbst.: 0.0239 g CO_2, 0.0055 g H_2O.
0.2201 g Sbst.: 0.0042 g SiO_2
0.124 g Sbst. verbr. (24.7 — 16.48) = 8.22 ccm n/10 $Fe^{\cdots}$

Daraus berechnet sich

$Si:WO_3:C_6H_5OH = 1:10.26:6.82.$

m-Kresol-Kieselwolframsäure-Komplex.

gef. Si : 0.95% (Mittel aus 0.92% und 0.97%).
WO_3 : 71.2%
C : 23.61% d. h. 30.3% m-Kresol.
H : 2.17%
C:H = 1:1.11 ber. 1:1.11

0.1546 g Sbst.: 0.1338 CO_2, 0.0030 g H_2O.
0.3265 g Sbst.: 0.0064 g SiO_2 — 0.2279 g Sbst.: 0.00475 g SiO_2
0.1372 g Sbst. verbr. (24.95 — 16.53) = 8.42 ccm n/10 $Fe^{\cdots}$

Daraus berechnet sich:

$Si:WO_3:C_6H_4CH_3OH = 1:9.06:8.36.$

Versuche mit homogenen Heteropolysäuren. Phenolester.

Umlagerung von Capronsäurephenylester.

Den Capronsäurephenylester stellten wir anfangs durch Einwirken von überschüssigem Phenol auf Capronsäure in Gegenwart von Tonsil dar[8]).

Zur Darstellung größerer Mengen wurde dann über das Capronylchlorid gegangen. Aus 400 g Thionylchlorid und 150 g Capronsäure erhielten wir so 125 g Capronylchlorid[33]) Sdp. 42.5°/14 mm (72%). Dieses wurde dann anschließend bei Zimmertemperatur langsam in 150 g Phenol eintropfen lassen und das Reaktionsgut noch einige Zeit bei 120° am Rückfluß erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte dann 155 g (90%) des Esters vom Sdp. 130—135°/14 mm, der keinerlei o-Oxyketonreaktion gab[34]).

[33]) M. 22, 418.
[34]) Dimroth-Faust B. 47, 3229 (1914).

Zur Darstellung des Katalysators wurden etwa 1,2 g Phosphorwolframsäure in 60—70 g Phenol eingetragen. Nach dem Abdestillieren des Wassers mit 20—30 g Phenol wurden etwa 20—25 ccm dieser Lösung auf 20 g Capronsäurephenylester zur Anwendung gebracht. Derartige Ansätze wurden im Bombenrohr erhitzt. (Die Temperatur des Ofens konnte auf 2—3 ° konstant gehalten werden.)

Die Aufarbeitung des Rohrinhaltes auf unveränderten Ester und die isomeren Oxyketone erfolgte nach dem mehrfach bewährten Verfahren mittels eisgekühlter verdünnter NaOH und Claisenlauge[35]).

Die Ergebnisse der Versuche sind in folgende Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Ester angewandt	Ester zurück	o-Oxy-Keton	p-Oxy-Keton
1	48	200°	25 g	7,0 g = 27,9 %	7,0 g = 27,9 %	8,0 g = 35,0 %
2	48	226°	25 g	5,5 g = 21,9 %	6,2 g = 24,8 %	7,0 g = 27,9 %
		mit einem wenig wirksamen Katalysator[36])				
3	40	230°	20 g	16,5 g = 82,5 %	1,0 g = 5,0 %	1,0 g = 5,0 %
4	65	288°	40 g	22,0 g = 55,0 %	8,0 g = 20,0 %	3,0 g = 7,5 %

Die Identifizierung der Oxyketone erfolgte durch Vergleich ihrer Konstanten mit den Angaben von G. Sandulesco et A. Girard[37]).

o-Capronylphen.: Sdp. 140-148°/12 mm — G. Sa. 142-143°/10 mm
p-Capronylphen.: Sdp. 200-205°/12 mm — G. Sa. 207-208°/10 mm
p-Capronylphen.: F. : 55° (unrein) — G. Sa. 61°
p-Capronylphen.: F (Benzoat): 103° — G. Sa. 105.5°

Umlagerung von Essigsäurephenylester.

Als 25 g des Esters mit einer wie oben dargestellten Katalysatorlösung in Phenol im Bombenrohr 48 Std. auf 200° erhitzt wurden, erhielten wir 7.5 g (30%) des Esters unverändert zurück, dampfunflüchtig gewannen wir 3.5 g (14%) p-Oxyacetophenon F: 102° Sdp. 181—185°/12 mm[38]), während in den mit Wasserdampf flüchtigen Teilen weder durch die Dimrothreaktion[34]) noch nach der Methode Skraup-Fiala[39]) o-Oxyketon nachzuweisen war.

[35]) z. B. Ber. 62, 1131 (1929).
[36]) In der Hauptsache statt aus Phosphorwolframsäure aus deren Natriumsalz bestehend.
[37]) Bul. de la Soc. Chimique Nr. 102 (1930), S. 1300.
[38]) Soc. 71, 810 . F : 107°
[39]) Diss. Fiala, Würzburg, 1933.

Umlagerung von Isopropyl-m-Kresyläther. (A.).

Die Darstellung des Isopropyl-m-Kresyläthers erfolgte nach der Angabe Claisens[40]) durch Erhitzen von Isopropylbromid und m-Kresol in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Aceton (36.5% Ausbeute).

0.1 g m-Kresolphosphorwolframsäure wurden in 5 g Isopropyl-m-Kresyläther eingetragen und in der bei den Versuchen mit Bleicherden[41]) beschriebenen Apparatur erhitzt. Deren Ansatzrohr leiteten wir in ein 10-Kugelrohr, das mit einer Brom-Bromidlsg. (30 g KBr in 250 ccm Wasser, dazu 30 g Brom = 10 ccm) gefüllt war, um etwa entstandenes Propylen so als Propylendibromid abzufangen.

Bei einer Badtemperatur von 160° schäumte das Gemisch stark auf. Nach 1¼ Std., nachdem die Badtemperatur langsam auf 180—190° erhöht worden war, wurde der Versuch abgebrochen.

Die geringe Menge an gebildetem Propylendibromid wurde in Aether aufgenommen, mit wenig Bisulfit und dann mit Wasser gewaschen und zu ihrer Bestimmung nach dem Abdestillieren des Aethers in alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Titration des gebildeten Broms nach Volhard ergab einen Verbrauch von 26.24 ccm n/10 $AgNO_3$. Dies entspricht 1.3 M. Mol. gebildeten Propylens (4% des Möglichen).

Das Reaktionsgut wurde in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und nacheinander mit Natronlauge und Claisenlauge ausgeschüttelt. Der Petrolätherrückstand, scheinbar unverändertes Ausgangsprodukt, betrug 0.2 g (4%). Die beiden alkalischen Anteile ergaben nach gemeinsamer Aufarbeitung und Destillation folgende Fraktionen:

bis 103°/12 mm 1.1 g, 103—128°/12 mm 3.1 g

Um den Gehalt der beiden Fraktionen an m-Kresol bezw. an Thymol zu ermitteln, wendeten wir die von Kopeschaar angegebene Phenolbestimmung[42]) an, wobei für m-Kresol ein Verbrauch von 6, hingegen für propyliertes m-Kresol ein solcher von 4 Brom-Atomen zu setzen ist.

Fraktion: bis 103°/12 mm
Einwaage: 0.1849 g auf 100 ccm aufgefüllt.

---

[40]) A. 401, 29.
[41]) S. 34.
[42]) H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, J. Springer, Berlin, 1933, S. 231.
Wir verwendeten jedoch n/10 Bromid-Bromatlösung.

10 ccm dieser Lösung verbr. 7.7 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
ber. für m-Kresol: 10.3 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
ber. für prop.-m-Kresol: 4.9 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.
Die Fraktion enthält 53% an prop. m-Kresol = 0.59 g.

Fraktion: 103—128°/12 mm.

Einwaage: 0.2212 g auf 100 ccm aufgefüllt.
10 ccm dieser Lösung verbr. 5.9 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
ber. für prop.-m-Kresol: 5.9 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.

Diese Fraktion besteht ausschließlich aus propyliertem m-Kresol. Zusammen werden also 74% der theoretisch möglichen Menge an Umlagerungsprodukt erhalten.

Umlagerung von Raschit-Isopropyl-Aether[20]*).*

Die Darstellung des Raschit-Isopropyl-Aethers erfolgte analog der des m-Kresol-Isopropyläthers durch Einwirkung von 50 g Isopropylbromid auf 65 g Raschit, wobei 26 g (32.5%) des Aethers vom Siedepunkt 110—111°/14 mm erhalten wurden. Zur Darstellung des Katalysators wurden 1 g Phosphorwolframsäure in 20 g siedenden Raschits eingetragen, und anschließend bei 760 mm das Wasser und ca. 5 g Raschit abdestilliert.

1 g des Rückstandes wurde mit 13 g des Aethers zur Umsetzung gebracht.

Bereits bei 140° Badtemperatur schäumte das Reaktionsgemisch auf. Seine hellbraune Farbe änderte sich nach tief dunkelbraun. Nach 45 Minuten Gesamtreaktionszeit wurde der Versuch beendet, Propylenentwicklung war keine zu beobachten.

Das Reaktionsgut wurde in Petroläther aufgenommen und mit Claisenlauge durchgeschüttelt.

Der Petrolätherrückstand, also vielleicht noch unveränderter Isopropyläther, betrug nur 0.5 g.

Der Claisenlaugeanteil, im ganzen 13.5 g, wurde bei 14 mm fraktioniert: bis 124°: 1.3 g
125—150°: 9.0 g
Rückstand: 1.0 g

Durch zweimaliges scharfes Fraktionieren der Mittelfraktion 125—150°/14 mm, wurden dann folgende Fraktionen zur Verbrennung erhalten: I. 145—155°/16 mm
II. 155—159°/16 mm.

Fraktion I:

gef.: 62.71% C. 5.91% H. für Raschit ber.: 59.2 % C. 4.9 % H.
für Chlorthymol ber.: 65.03% C. 7.05% H.
0.0411 g Subst.: 0.0945 g CO_2 : 0.0217 g H_2O.
Diese Fraktion enthält also 60% Chlorthymol.

Fraktion II:

gef.: 65.14% C. 7.39% H.
für Chlorthymol ber.: 65.03% C. 7.05% H.
0.0309 g Subst.: 0.0738 g CO_2 0.0204 g H_2O.
ist also reines Chlorthymol.

Isopropylalkohol.

Je 0.3 g Phosphor- bezw. Kieselwolframsäure werden auf 15 g m-Kresol und 4.5 g Isopropylalkohol 72 Std. lang bei einer Temperatur von 225° im Einschlußrohr zur Einwirkung gebracht.

Wegen der Wasserlöslichkeit des Isopropylalkoholes brauchte das Reaktionsgut nur mit Wasser aus dem Rohr gespült und dann der Dampfdestillation unterworfen werden. Nach der üblichen Aufarbeitung des Destillates wurde bei 13 mm fraktioniert.

Es wurden mit Phosphorwolframsäure 8 g (71%) vom Siedepunkt 103—125°/13 mm erhalten, die sich bei der Phenoltitration als monopropyliertes m-Kresol erwiesen: 0.0199 g verbrauchen 5.3 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung, berechnet 5.3 ccm.

Die Umsetzung mit Kieselwolframsäure lieferte 10 g einer Fraktion 103—125°/13 mm.

0.0388 g Substanz verbr.: 12.6 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
ber. für m-Kresol: 21.0 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
ber. für prop.-m-Kresol: 10.3 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.

Diese Fraktion enthält 83% Thymol, sodaß sich in guter Uebereinstimmung mit dem Phosphorwolframsäureversuch ein tatsächlicher Gehalt von 8.2 g (73%) Thymol berechnet.

Cymol bezw. Propyl-Cymol.

Allgemeine Bemerkungen zu den Cymol-Versuchen.

Die bei der Aufarbeitung dieser Versuche stets vorhandenen Kohlenwasserstoffe, Toluol, Cymol und propyliertes Cymol lassen sich nur unter größeren Verlusten scharf fraktionieren. Wir entschlossen uns deshalb, stets folgende Fraktionen aufzufangen:

I. bei 760 mm bis 160° : Toluolanteil
II. 160—185° : Cymolfraktion (unverändert)
III. über 185° : Propylcymol.

Die bei den einzelnen Fraktionen jeweils erhaltenen und ausgewogenen Anteile sind also als Stoffgemenge und nicht als Reinprodukt zu werten. Trotzdem ist natürlich wegen der stets gleichbleibenden Grenze der einzelnen Fraktionen ein Vergleich der verschiedenen Fraktionen untereinander möglich.

Zur Identifikation des Toluols wurden die Toluolanteile mehrerer Versuche schärfer fraktioniert. Die Fraktion 760 mm bis 130° wurde mit rauchender Salpetersäure (d. = 1.51) nitriert. Der erhaltene Nitrokörper ist mit dam aus reinem Toluol erhaltenen 2, 4, 1-Dinitrotoluol[43]) identisch, was aus dem gleichen Schmelzpunkt (70°) der beiden Substanzen bezw. aus dem Mischschmelzpunkt (70°) klar hervorgeht.

Ueber die Identifikation des Propylcymols s. S. 26.

Cymol und Naphtalin.

Die Erhitzungen erfolgten im Bombenrohr, zur Aufarbeitung wurde der Bombenrohrinhalt mit Wasser und wenig Methylalkohol aufgenommen und nach Zusatz von Natronlauge einer Dampfdestillation unterworfen.

Zunächst gingen die flüssigen Kohlenwasserstoffe über, also unverändertes Cymol und entstandenes Toluol, deren Aufarbeitung nach dem Abtrennen im Scheidetrichter und Trocknen durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erfolgte. Nach den flüssigen Kohlenwasserstoffen destillierte dann Naphthalin, das im Kühler erstarrte. Dieses wurde scharf abgesaugt, und etwa im Destillat noch vorhandene Kohlenwasserstoffe mit Fraktion I vereinigt. Nach dem Uebergang des Naphtalins wurde das Dampfdestillat im Kühlerrohr nicht mehr fest. Dieser Teil der Fraktionierung enthielt die isopropylierten Naphthaline.

Der alkalische Dampfdestillationsrückstand wurde angesäuert, einer zweiten Dampfdestillation unterworfen, wobei es sich zeigte, daß höchstens Spuren propylierter Phenole entstanden sind.

Zum Vergleich der einzelnen Versuche und ihrer Ergebnisse siehe Tabelle 3:

Tabelle 3.

Nr.	Zeit Std.	Temperatur	Kat.	Ausgangsmenge = 1	
				Cymol	Napht
1	48	225°	m-Kre-P-Wo*)	10 g	10
2	72	225°	Phe-P-Wo**)	30 g	30
3	81	228°	0,3 g Phe-P-Wo fest***)	10 g	10
4	98,5	225°	m-Kre-P-Wo*)	20 g	20

*) Katalysator für Versuch 1 und 4 durch Eintragen von 1,5 g Phosphorwolframsäure in 70 g m-Kresol. Abdestillieren bis auf 20 ccm. ca. 7 ccm dieser Lösung auf je 10 g Cymol.

[43]) A. 44, 307.

Die Verbrennung der propylierten Naphthaline lieferte folgende Werte:

Gef.: C. 90.8% H. 8.16% Ber. C. 91.8% H. 8.2%
0.0580 g Subst.: 0.1931 CO_2 0.0423 g H_2O.

Versuche, die Stellung der Isopropylgruppe zu klären, wurden nicht ausgeführt. Die in der Literatur[44])[45]) für das ß-Isopropylnaphthalin angegebenen Daten stehen in gutem Einklang mit dem aus dem Versuch erhaltenen Produkt:
ß-Isopropyl-napht. Lit.: Kp. $_{25}$ 149° Pikrat F.: = 89°.
Unser Isopropyl-napht. gef.: Kp. $_{14}$ 129—135° Pikrat F.: = 96—97°.

Cymol-und m-Kresol.

1.5 g Phosphorwolframsäure werden in 70 g m-Kresol eingetragen, das Wasser bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und dann die Lösung bei 15 mm im Wasserstoffstrom auf 21 ccm eingeengt. 6 ccm dieser Lösung werden zu 15 g Cymol in ein Bombenrohr eingefüllt.

Bei der Aufarbeitung wurde das Reaktionsgut zunächst alkalisch einer Dampfdestillation unterworfen (das Destillat, welches die Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde nach der üblichen Aufarbeitung bei 760 mm fraktioniert). Nach dem Ansäuern des Rückstandes gingen die phenolischen Anteile bei der nun folgenden Dampfdestillation über. Die Bestimmung des Gehaltes der Fraktion vom Sdp. 105—117°/12 mm an Thymol erfolgte auch in diesem Falle nach Kopeschaar[42]).

Tabelle 3.

Toluol-Anteil	Cymol + Naphtalin	Propyl-Naphtalin	Prop. Phenole	Bemerkung
2,3 g = 11,5 %	7,7 g†) = 38,5 %	1,5 g = 7,5 %	—	†) starke Verluste bei der Aufarb. (39,1%)
9,5 g = 15,8 %	40,2 g = 61,9 %	6,9 g = 11,5 %	0,5 g	
3,7 g = 18,5 %	10,6 g = 44,5 %	3,0 g = 15,5 %	—	
5,7 g = 16,8 %	16,3 g = 40,8 %	6,2 g = 15,5 %		

**) Wie bei Anm. *) nur an Stelle von m-Kresol Phenol zur Anwendung gebracht.
***) Kat. Versuch 3, Darstellung s. S. 15.

44) R. A. L. (3) 17, II, 29.
45) Bl. (II) 41, 380.

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Toluolanteil	Cymol	Prop.-Cymol	Prop. m-Kresol*)
1	45	223°	3,3 g = 22,0 %	8,3 g = 55,4 %	1,3 g = 8,7 %	1,0 g = 2,0 %
2	93	223°	4,3 g = 28.7 %	5,3 g = 35,3 %	1,5 g = 10,0 %	1,4 g = 3,4 %

*) Berechnet aus dem Titrationswert.

Zur Identifikation wurde die Fraktion des Prop.-Cymols (185—210°/760 mm) verbrannt.

Gef.: 88.6% C. 9.3% H. ber.: 88.6% C. 11.4% H.

0.0342 g Sbst.: 0.1111 CO_2 0.0283 H_2O.

Bestimmung des Gehaltes an prop. m-Kresol von Fraktion 105—117°/12 mm:

Einwaage: 0.1969 auf 100 ccm aufgefüllt.

10 ccm dieser Lsg. verbr. 8.2 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,

ber. für m-Kresol: 10.92 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,

ber. für prop.-m-Kresol: 5.25 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.

Diese Fraktion enthält 45% an prop. m-Kresol.

Cymol ohne Fremdakzeptor.

Es wurden, wenn nicht anders vermerkt, auf 20 g Cymol 0.6 g Katalysator zur Anwendung gebracht. Die Umsetzungen erfolgten im Bombenrohr.

Zur Aufarbeitung wurde der Rohrinhalt in ein Destillationskölbchen umgefüllt, und dann bei 760 mm fraktioniert (vgl. S. 23). Die Anwendung eines niedrig siedenden Lösungsmittels vermieden wir, um die Fraktionierung nicht noch mehr zu erschweren.

Der Katalysator kam mit Ausnahme des Cymols mit keiner anderen Substanz in Berührung, sodaß er sehr leicht mit Wasser aus dem Rohr herausgeholt werden konnte. In einem Falle (Phosphorwolframsäure) führten wir dies durch und erhielten durch Eindampfen der Lösung, die als „regenierten Katalysator" bezeichnete Kontaktsubstanz.

Folgende Versuche zur Klärung der Abhängigkeit der Katalysatorwirkung von der Zusammensetzung des Komplexes und anderen Bedingungen seien zunächst angeführt.

Zentralatom des Komplexes.

Die Phosphor- bezw. Kieselwolframsäuren wurden einige Zeit in siedendem Cymol erhitzt und dann das Wasser mit Cymol abdestilliert. Mit diesem entwässerten Katalysator wurden bei 224° nach 46 Std. folgende Umsätze erzielt:

	P-Wo-Säure	Si-Wo-Säure
I. Toluol:	5.0 g = 25.5%	4.3 g = 21.5%
II. Cymol:	11.0 g = 55.0%	9.6 g = 48.0%
III. Prop. Cym.:	3.0 g = 15.0%	5.8 g = 29.0%

Eine deutliche Abhängigkeit vom Zentralatom ist nicht zu erkennen.

Außenatom des Komplexes.

Es wurden sowohl die einfache Phosphor-Wolfram- bezw. Phosphor-Molybdänsäure, als auch die m-Kresolkomplexe der beiden Heteropolysäuren geprüft[46]).

	P-Wo-Säure (48 Std. 228°) 0.6 g Kat. 30 g Cymol	P-Mo-Säure (94 Std. 238°). 1.2 g Kat. 40 g Cymol
I. Toluol:	7.1 g = 23.7%	5.0 g = 12.5%
II. Cymol:	14.9 g = 49.7%	20.0 g = 50.0%
III. Prop. Cym.:	6.0 g = 20.0%	9.0 g = 23.0%
	m-Kre-P-Wo-Säure (47 Std. 228°) 0.6 g Kat. 20 g Cymol	**m-Kre-P-Mo-Säure** (48 Std. 228°). 0.6 g Kat. 20 g Cymol
I. Toluol:	5.3 g = 26.5%	2.1 g = 10.5%
II. Cymol:	7.1 g = 35.5%	15.9 g = 79.5%
III. Prop. Cym.:	6.1 g = 30.5%	1.5 g = 7.5%

Der Wolframsäurekomplex erweist sich in beiden Fällen als der stärker wirksamere[47]), es besteht also in diesen Beispielen deutliche Abhängigkeit vom Außenatom der Heteropolysäuren.

Präparierung des Katalysators.

Zur Prüfung dieser Frage bedienten wir uns der Phosphorwolframsäure, die wir in ihrer ursprünglichen Form wasserhaltig, wasserfrei, dann in ihrer „regenerierten Form" (S. 26) und schließlich als Phenolkomplex zur Anwendung brachten.

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Katalysator	Toluolanteil	Cymol	Prop.-Cymol
1	45	220°	P-Wo-Säure	3,6 g = 18,0%	10,0 g = 50,0%	5,2 g = 26,0%
2	46	228°	„ entwäss.	4,3 g = 21,5%	9,6 g = 48,0%	5,8 g = 29,0%
3	59	238°	P-Wo reg.*)	5,3 g = 26,5%	7,4 g = 37,0%	6,9 g = 34,5%
4	47	228°	Phe-P-Wo. Komplex	5,3 g = 26,5%	7,1 g = 35,5%	6,1 g = 30,5%
5[48])	45	224°	P-Wo-Säure	4,6 g = 23,0%	9,1 g = 45,5%	5,7 g = 28,5%

*) 0,18 g auf 20 g Cymol. Die übrigen Versuche 0,6 g auf 20 g.

[46]) Darstellung S. 15.

[47]) Bei der unpräparierten Säure sind für die nahezu gleichen Umsätze die Versuchsbedingungen entsprechend verschieden.

[48]) Ein von technischer Seite zur Verfügung gestelltes Cymol, das bei der Zellstoffgewinnung anfällt.

Die Phosphorwolframsäure erweist sich wasserhaltig oder entwässert als praktisch gleich stark, jedoch deutlich schwächer wirksam als der Phenolkomplex bezw. die regenerierte Phosphor-Wolframsäure, die untereinander ebenfalls von fast gleicher Wirksamkeit sind.

Katalysatormenge.

Auf 30 g Cymol wurden bei 228° und 48 Std. je 0.8 g (2.66%) bezw. 0.4 g (1.33%) bezw. 0.1 g (0.34% des Cymols) Phosphorwolframsäure zur Anwendung gebracht und dabei folgende Umsätze erzielt:

	2.66% Kat.	1.33% Kat.	0.34% Kat.
I. Toluol:	7.1 g = 23.7%	5.0 g = 16.7%	2.9 g = 9.7%
II. Cymol:	14.9 g = 49.8%	17.9 g = 59.8%	22.7 g = 75.6%
III. Prop.Cym.:	6.4 g = 21.3%	7.1 g = 23.7%	4.4 g = 14.7%

Obwohl eine deutliche Abhängigkeit zwischen Wirkung und Menge des Katalysators besteht, erweist sich der geringe Ansatz mit 0.34% an Katalysator relativ stärker wirksam, als der mit 2.66 bezw. 1.33%.

Zeit und Temperatur.

Als Katalysator wurde Phenol-Phosphorwolframsäure angewendet. (0.6 g auf 20 g Cymol).

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Toluolanteil	Cymol	Prop.-Cymol
1	47	228°	5,3 g = 26,5 %	7,1 g = 35,5 %	6,1 g = 30,5 %
2	70	228°	5,9 g = 29,5 %	5,2 g = 26,0 %	7,2 g = 36,0 %
3	93	228°	5,5 g = 27,5 %	6,0 g = 30,0 %	5,8 g = 29,0 %
4	47	300°	5,2 g = 26,0 %	5,5 g = 27,5 %	7,6 g = 38,0 %
5	70	300°	6,0 g = 30,0 %	5,3 g = 26,5 %	7,6 g = 38,0 %

Der Vergleich der 5 Versuche untereinander ergibt, daß die Cymoldisproportionierung nicht vollständig zu Ende verläuft, sondern einem Endzustand zustrebt (Vers. 5), der bereits bei relativ milden Bedingungen (Vers. 1) weitgehend erreicht ist, sodaß darüber hinaus weder Temperaturerhöhung noch längere Versuchsdauer einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Umsatzes ausüben.

Sehr lange Versuchsdauer (Vers. 3) zeigt im Gegenteil, auf Grund der Abnahme der Prop. Cymol- bezw. der Zuname der Cymolfraktion, daß bereits eine rückläufige Umsetzung stattfinden kann, die im Abschnitt Rückspaltungsversuche genauer experimentell belegt ist.

Rückspaltungsversuche.

Es sind in diesem Abschnitt jene Versuche zusammengefaßt, welche als Ausgangsprodukt die aus unseren Versuchen zurückgewonnenen Fraktionen entweder einzeln für sich allein oder im Gemenge (auch mit m-Kresol) ein zweites Mal der Wirkung unseres Katalysators unterwerfen.

Verhalten der Cymolfraktion 165—185°/760 mm beim Erhitzen mit Phosphorwolframsäure.

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Kat.	Fraktion 165—185° angewandt	Toluolanteil	Cymol	Prop.-Cymol
1	48	236°	0,9 g	30 g	7,2 g = 24,0%	12,3 g = 41,0%	7,5 g = 25,0%
2	49	300°	1,2 g	40 g	10,0 g = 25,0%	15,5 g = 38,8%	12,0 g = 30,0%

Die zurückgewonnene Cymolfraktion verhält sich im wesentlichen wie das Ausgangscymol[49]), auch hier ist der Umsatz bei relativ milden Bedingungen schon weitgehend beendet.

Durch schärferes Fraktionieren des Toluolanteiles erhielten wir 12 g einer Fraktion 105—130°/760 mm, die wir mit 9 g Propylcymol 185—200°/760 mm 46.5 Std. bei 220° im Bombenrohr in Gegenwart von 0.6 g Phenol-P-Wo-Säure zur Umsetzung brachten. Der Verlauf der Reaktion zeigt sich am besten in folgender Gegenüberstellung:

	Ausgangsprodukt		Reaktionsgut
I.	105—130°/760 mm	12 g	I. Toluol: 11.0 g
II.	160—185°	—	II. Cymol: 5.0 g
III.	185—200°	9 g	III. Prop.-Cym.: 2.5 g
IV.	200—238°	—	IV. 200—238°: 2.1 g

Das gebildete Cymol ist in der Hauptsache aus Propyl-Cymol (vgl. Fraktion II und III), nicht aus der Toluolfraktion (I) entstanden.

Je 20 g der Propyl-Cymolfraktion wurden mit je 0.6 g Phosphorwolframsäure a) 48 Stdn. 149°, b) 49 Stdn. 300° erhitzt.

	Ausgangsprodukt	a)	b)
I. Toluol:	—	—	0.7 g = 3.5%
II. Cymol:	—	3.0 g = 15.0%	4.5 g = 22.5%
III. Prop. Cym.:	20 g	14.5 g = 72.5%	11.9 g = 59.5%

18 g der Propyl-Cymolfraktion (190—230°/760 mm) wurden mit einer Lösung von 0.6 g Phosphorwolframsäure in ca. 40 g m-

[49]) Vgl. S. 28, Abschn. „Katalysatormenge", Versuch mit 2,66% Katalysator.

Kresol bei 250° 69 Std. lang im Bombenrohr erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog den bei den Versuchen „Cymol und m-Kresol“ (S. 25) gemachten Angaben.

Für die Kohlenwasserstoffe ergaben sich folgende Umsätze:

I. Toluol:	4.0 g = 22.2%
II. Cymol:	2.3 g = 12.8%
III. Prop. Cym.:	6.5 g = 36.2%

Hervorgehoben sei hier der große Prozentsatz an Fraktion I (Toluol), der beim vorhergehenden Versuche (unter ähnlichen Bedingungen, jedoch ohne m-Kresol) nicht oder in ganz untergeordnetem Maße erhalten wurde.

Aus der Fraktion III konnten hier, bei 260—310° siedend, 50 mg eines Stoffes vom Schmp. 185.5° (aus Petroläther) erhalten werden, der durch die Verbrennung und durch den Schmp. als das m-Dikresylenoxyd

von A. Maihle[50]) erkannt wurde.

gef.: 84.99% C. 6.71% H. ber.: 85.7% 6.2% H.
0.0327 g Sbst.: 0.1019 CO_2 0.0196 H_2O.

An Thymolfraktion 105—128°/15 mm erhielten wir 8.9 g. Durch Phenoltitration ergab sich ein Gehalt von 67% = 5.4 g an reinem propylierten m-Kresol.

Einwaage: 0.1547 g auf 100 ccm aufgefüllt
davon verbrauchen 10 ccm: 5.55 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
für m-Kresol berechnet: 8.45 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung,
für prop. m-Kresol berech.: 4.12 ccm n/10 Bromid-Bromatlösung.

Cymolversuche in offener Apparatur.

Mit Ausnahme eines einzigen Falles, wo wir im durchströmten Rohr arbeiteten, wurde Cymol mit dem Katalysator am Rückfluß erhitzt.

Ueber die lange Versuchsdauer hinweg war es nicht möglich, die Apparatur vollständig dicht zu halten, sodaß stets größere Verluste entstanden sind, die natürlich vor allem auf Kosten des niedrig siedenden Toluolanteiles gingen.

Für den Versuch im durchströmten Rohr benutzten wir die Apparatur der Diss. Kathol's[51]).

[50]) Ch. Ztg. 1911, 468. F. = 182° — Bl. 13, 172, F. = 186°. Sengoku, C. 1934, I, 47, schreibt der Substanz allerdings eine andere Konstitution zu.
[51]) Diss. Kathol, Würzburg, 1924.

Zur Darstellung des für diesen Versuch benötigten Katalysators trugen wir 10 g Phosphorwolframsäure in 195 g m-Kresol ein und destillierten das Wasser mit etwas überschüssigem m-Kresol ab. In diese Lösung wurde nun granulierter Bimsstein eingetragen, der mit verd. Salzsäure, unter öfterem Dekantieren, solange ausgekocht wurde, bis diese farblos blieb (anschließend wurde er mit Wasser ausgewaschen und dann bei 250° getrocknet). Das überschüssige m-Kresol wurde nun durch Vakuumdestillation entfernt.

Eine Uebersicht sämtlicher Versuche bringt die folgende Tab.:

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Katalysator	Cymol	Toluol	Cymol	Prop.-Cymol
1	66	Rückfl.	2 g Phe-P-Wo	30 g	4,1 g = 13,7 %	18,8 g = 62,7 %	5,2 g = 17,3 %
2	71½	„	2 g P-Wo-Säure	30 g	1,8 g = 6,0 %	20,7 g = 69,0 %	2,2 g = 7,3 %
3*	91	„	15 g P-Wo-Säure	100 g	1,5 g = 1,5 %	38,9 g = 38,9 %	11,4 g = 11,4 %
4	235	„	15 g „ „	100 g	2,0 g = 2,0 %	71,0 g = 71,0 %	12,2 g = 12,2 %
5	3¼	300-320°**	m-Kre-P-Wo***	50 g	2,9 g = 5,8 %	40,8 g = 81,6 %	1,3 g = 2,6 %

*) Verlust 46,2 % — **) im durchströmten Rohr.
***) Darstellung s. oben!

Zur Trennung der isomeren Benzoldicarbonsäuren

Bei der Aufoxydation der Seitenketten der Cymolisomeren mit alkalischer Permanganatlösung war neben der aus dem Ausgangsprodukt (p-Cymol) entstehenden Terephtalsäure unter Umständen die aus m-Cymol gebildete Isophtalsäure zu erwarten. (Die Bildung von o-Cymol, bezw. der daraus sich ableitenden Phtalsäure war nach unveröffentlichten Beobachtungen von Skraup nicht sehr wahrscheinlich). Zum Nachweis der Isophtalsäure (bezw. Phtalsäure) neben Terephtalsäure am besten geeignet, fanden wir die Umsetzung mit Anilin. Wie Tingle und Gram[52]) die Bildung eines Dianilides (F. = 251—252°) aus Phtalsäure und Anilin beobachten konnten, erhielten wir ein derartiges Neutralprodukt aus Isophtalsäure und Anilin. Da die Umsetzung von Terephtalsäure mit Anilin unter gleichen Bedingungen kein Neutral-, sondern ein in Soda lösliches Produkt lieferte, gestaltete sich die Trennung folgendermaßen: Tere- und Isophtalsäure werden so mit Anilin erhitzt, daß im selben Maße, wie Anilin und gebildetes Wasser abdestilliert, neues Anilin zugetropft wird. Nach 3 bis 4 Stunden wird das Reaktionsgut bis zur weitgehenden Entfernung des überschüssigen Anilins abdestilliert, mit verd. HCl und dann mit konz. Kaliumkarbonatslösung verrieben[53]).

[52]) Am. 37, 600 — R. 15, 345.
[53]) Beim Ansäuern dieser Lösung fällt bei Terephtalsäure eine N-haltige (Lassaigne-Probe positiv) Säure, vermutlich die Mono-anilid-säure, aus; die Abtrennung von unveränderter Ausgangssäure interessierte uns nicht.

Der Rückstand enthielt das Dianilid der Isophtalsäure, das aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Aceton gewaschen, einen Schmelzpunkt von 270—273° und folgende Verbrennungswerte ergab:

gef.: 75.8% C. 5.1% H. 8.9% N.
Ber.: 75.9% C. 5.1% H. 8.9% N.

0.0406 g Sbst.: 0.1129 g CO_2, 0.0184 g H_2O.
0.0321 g Sbst. = 2.65 ccm N_2, 23°, 735,2 Bar.

Terephtalsäure gibt für sich mit Anilin erhitzt nach der oben beschriebenen Aufarbeitung keinen wesentlichen Neutral-Rückstand, während aus 0.5 g Tere- und 0.1 g Isophtalsäure 0.08 g des reinen Isophtalsäuredianilides (F. = 270—273°) erhalten wurden, d. h. es können wenigstens 15% an Iso- neben Terephtalsäure aufgefunden werden.

Mit dieser Methode gelang es uns nicht, im Oxydationsprodukt unserer Cymolfraktionen Isophtalsäure oder Phtalsäure nachzuweisen.

Ihr Fehlen ist jedoch insofern nicht restlos gesichert, als wir bei der Aufoxydation dieser Cymolfraktion wegen zu langer Oxydationszeit sehr starke Verluste (75%) hatten und infolgedessen o- bezw. m-Produkt hätte zerstört sein können. Eine Nachprüfung war uns nicht möglich, weil wir die Cymolfraktionen für die bereits erwähnten Rückspaltungsversuche benötigt hatten.

Beim Versuche, die Trennung von Iso- und Terephtalsäure mit Thionylchlorid zu erreichen, fanden wir entgegen der Angabe Meyers[54]), wonach Terephtalsäure sich selbst beim tagelangen Kochen durchaus nicht in $SOCl_2$ löst, daß von 1 g dieser Dicarbonsäure mit 10 g Thionylchlorid am Rückfluß erhitzt nach 12—13 Stunden 0.35 g in Lösung gegangen sind, die nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids als Terephtalsäuredimethylester (F. : 138—139°) isoliert wurden[55]).

Prüfung der Cymole durch Sulfurierung.

Je 15 ccm Cymol, des Sulfitcymols[48]), der Cymolfraktion 165—185°/760 mm und der Prop.-Cymolfr. 185—200°/760 mm wurden mit H_2SO_4 rauchend (3% SO_3) geschüttelt. Dabei verhielten sich die vier Stoffe vollständig gleich, es wurde praktisch alles sulfuriert. Aus dem Sulfurierungsprodukt der Cymolfraktion wurde im Wasserdampfstrom die Sulfogruppe wieder abgespalten und dabei 13.5 ccm an Cymol zurückgewonnen.

---

[54]) M. 22, 436.
[55]) A. 132, 269, F. = 140°.

Phenol und Phosphorwolframsäure.

Eine wie üblich bereitete Lösung von Phosphorwolframsäure in Phenol wird im Bombenrohr erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Rohrinhalt mit Wasser ausgespült und einer Dampfdestillation unterworfen. Die übliche Aufarbeitung des Destillates lieferte neben einem Neutralteil, der als Diphenyläther (F. = 28° Sdp. 112—128°/17 mm)[56]) erkannt wurde, das Ausgangsprodukt Phenol nur teilweise zurück. Aus dem Dampfdestillationsrückstand konnten keinerlei definierte Verbindungen isoliert werden. Sie sieden nicht unter 175°/15 mm, erfahren dann deutliche Zersetzung und werden in der folgenden Tabelle, die über die Bedingungen und Umsätze dieser Versuche genauer unterrichtet, als Harze bezeichnet.

Bei einem Parallelversuch mit Phenol allein (zu Versuch 2) — ohne Säure — wurde dieses völlig unverändert zurückerhalten.

Dem Aussehen nach stark verändert, konnte der Katalysator durch direktes Absaugen des Destillationsrückstandes und anschließendes gründliches Extrahieren mit Benzol wieder gewonnen werden. Versuch 3, der mit diesem so wiedererhaltenen Katalysator durchgeführt wurde, zeigt, daß er seine Wirksamkeit nicht eingebüßt hat.

Nr.	Zeit Std.	Temp.	Kat.	Phenol	Phenol zurück	Diphenyl-äther	Harze
1	45	220°	5g P-Wo-S.	55 g	47,0 g = 85,0%	3,0 g = 5,5 %	5,0 g = 9,1%
2	45,5	300°	„	50 g	35,0 g = 70,0%	3,5 g = 7,0 %	10,5 g = 21,0%
3	44	300°	3 g aus Versuch 1 erh.	50 g	34,5 g = 69,0%	3,5 g = 7,0 %	10,3 g = 20,6%

Versuch mit Naphtalin.

50 g Naphtalin wurden mit 5 g Phenolphosphorwolframsäure unter ständigem Rühren bei 238° (Außenbad) während 15 Std. umgesetzt. Dabei destillierte, wegen ungenauer Kühlung, ein Teil des Naphtalins ab. Durch Dampfdestillation wurde das unveränderte Naphtalin abgeblasen und dann nach Zugabe von NaOH der Rückstand in Toluol aufgenommen. Hieraus ließ sich, nach der üblichen Aufarbeitung, durch Fraktionierung im Hochvakuum 2.6 g einer Substanz 200—260°/1 mm siedend erhalten. Durch neuerliches Fraktionieren 180—210°/0.6 mm wurde daraus 1.7 g eines ziemlich reinen Produktes dargestellt, das aus Benzol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 181° zeigte, in Uebereinstimmung mit dem von Annie Homer[57]) erhaltenen ß—ß'Dinaphtyl (F. = 181°).

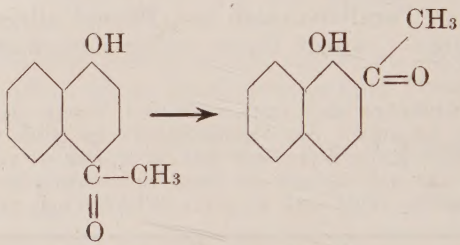
[56]) Hoffmeister, J. pr. (2) 1,143, F. = 28°, Sdp. 246°/760 mm.
[57]) Journ. Chem. Soc. 91, 1103.

Zu den

Versuchen mit Bleicherden

als Katalysator, wurde ein Saugröhrchen von etwa 5—7 ccm Inhalt verwendet, dessen verlängertes Ansatzrohr nach aufwärts gebogen war und dadurch als Rückflußkühler wirkte, ein Chlorcalciumrohr bildete den Abschluß. Die innige Vermischung der Reaktionsteilnehmer erfolgte durch einen Rührer mit Quecksilberverschluß. Als Heizbad dienten die Dämpfe einer hochsiedenden Flüssigkeit, (Benzoesäure-äthylester), die wieder kondensiert wurden.

Umlagerung von p-Aceto-α-Naphthol.



Zur Darstellung des Ausgangsproduktes wurde zunächst nach Kamm, Cludage und Landström[58]) der α-Naphthol-äthyläther und dann nach den Angaben Gattermanns, Erhardt und Maisch[59]) der p-Aceto- α-Naphthol-äthyläther hergestellt (F. = 70° aus Cyklohexan; Clamm: 77°.) Die Abspaltung der Alkylgruppe und die weitere Aufarbeitung erfolgte nach Witt und Braun[60]).

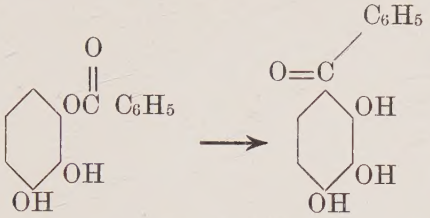
Wir erhielten so ein leicht gelbliches Produkt vom Schmp. 194—195° (Witt: 198°), das selbst in größeren Mengen keine Dimrothreaktion[34]) auf o-Oxy-Keton gab und infolgedessen zur Umlagerung herangezogen werden konnte.

4 g dieses Produktes wurden mit 0.6 g Tonsil präp. in dem eingangs beschriebenen Apparat umgesetzt. Da die Aufarbeitung des Reaktionsgutes keinen sodalöslichen Anteil mehr ergab, mußte das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt sein. Der in Natronlauge lösliche Anteil, in dem das o-Derivat gelöst ist, enthielt 2.5 g an Rohprodukt, das aus Methanol umgefällt, den Schmelzpunkt 93—94° zeigte und sich durch Mischprobe (F. = 96° mit o-Aceto- α-Naphthol[61]) vom Schmp.: 98° identisch erwies.

---

[58]) Am. 39, 1245.
[59]) B. 23, 1199. (1890).
[60]) B. 47, 3229 (1914).
[61]) Hartmann-Gattermann, B. 25, 3534, F. = 98°.

Versuch einer Umlagerung von Benzoylpyrogallol.



Der Versuch, das Ausgangsprodukt durch Decarboxylierung von γ-Benzoylgallussäure[62]) zu erhalten, mißlang.

Es wurde dann nach Pfeiffer[63]) vom Pyrogallol ausgehend dargestellt.

Zur Umlagerung wurden 2 g Benzoylpyrogallol mit 0.3 g Floridin zunächst 8 Std. und dann weitere 10 Std. 30 Min. auf 140° erhitzt. Da nach dieser Zeit Dimroths Boresterreaktion[34]) auf das erwartete o-Benzoylpyrogallol vollständig negativ verlief, wurde der Versuch abgebrochen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Siegfried Skraup in der Zeit vom Sommersemester 1936 bis Wintersemester 1937/1938 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und vielseitigen Anregungen sowie für das mir entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

---

[62]) Darstellung, vgl. B. 51, 71.
[63]) B. 37, 106 (1904).

Lebenslauf.

Ich, Fritz Fürhäußer, wurde geboren am 7. Dezember 1911 in Ansbach/Mittelfr. als Sohn des Kaufmanns Johann Fürhäußer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. König.

Nach Beendigung meines 6. Lebensjahres besuchte ich 4 Jahre lang die Volksschule und anschließend 9 Jahre die Oberrealschule in Ansbach. Ostern 1931 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Vom Sommersemester 1931 bis einschließlich W.-S. 1932/33 oblag ich an der Universität München dem Studium der Naturwissenschaft. Vom S.-S. 1933 an studierte ich in Erlangen Chemie, wo ich im Juli 1934 das erste Verbandsexamen ablegte. Im Sommerhalbjahr 1935 setzte ich in Würzburg das Studium fort und legte Februar 1936 das zweite Verbandsexamen ab. Vom S.-S. 1936 bis W.-S. 1937/38 war ich mit der Anfertigung dieser Arbeit beschäftigt.

Würzburg, im Mai 1938.